

RECEIVED

2 0 JAN 2004

WIPO PCT

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL Ministério do Desenvolvimento, da Indústria e Comércio Exterior. Instituto Nacional da Propriedade Industrial Diretoria de Patentes

#### CÓPIA OFICIAL

PARA EFEITO DE REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE

O documento anexo é a cópia fiel de um Pedido de Desenho Industrial Regularmente depositado no Instituto Nacional da Propriedade Industrial, sob Número PI 0300042-7 de 14/01/2003.

Rio de Janeiro, 06 de Janeiro de 2004.

ORIA REGINA COSTA Chefe do NUCAD Mat. 00449119

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

# 14.W Kins 60042

\_+ Protocolo depósito **DEPÓSITO** Pedido de Patentes ou de Zetaneta múmero e data de depósito Certificado de Adição : Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial: O requerente solicita a concessão de um registro de desenho industrial nas condições abaixo indicadas: 1. Depositante (71): 1 Nome: companhia brasileira de metalurgia e mineração 1.2 Qualificação: companhia brasileira. 33131541000370 1.3 CNPJ/CPF: CEP 38180-000, 1.4 Endereço completo: Córrego da Mata s/no., Araxá, Minas Gerais, Brasil. ) continua em folha anexa Telefone: 1.5 ( FAX: 2. Natureza: 2.2 Modelo de Utilidade ☐ 2.1.1 Certificado de Adição ∠ 2.1 Invenção Escreva, obrigatoriamente e por extenso, a Natureza desejada: Patente de Invenção Título da Invenção, do Modelo de utilidade ou do Certificado de Adição (54): OMPOSIÇÕES DE VIDRO PARA A PRODUÇÃO DE PEÇAS DE VIDRO ISENTAS DE CHUMBO ) continua em folha anexa ( , de do pedido nº 4. Pedido de Divisão 5. Prioridade Interna - O depositante reivindica a seguinte prioridade: (66)Data de Depósito 3.5 Nº de depósito ::: 6. Prioridade - O depositante reivindica a(s) seguinte(s) prioridade(s): Data do depósito Número do depósito País ou organização de origem ) continua em folha anexa (

·			100		··	
7. Inventor (72):  ( ) Assinale aqui se o(s) mesmo(s)         (art. 6° § 4° da LPI e item 1.1 d 7.1 Nome: Antônio Telhado Pereira         CPF: 534746607-30 7.2 Qualificação: engenheiro químic 7.3 Endereço: Rua Esmeralda, 73 -	o Ato Norm	ativo nº 12	lgação 7/97)			
7 4 000	elefone:		( X			olha anexa
8. Declaração na forma do item 3.2 do	Ato Norm	ativo nº 12	7/97:			
		•	÷	( .	ن ن ن	em anexo
. Declaração de divulgação anterior n	ião prejudic	cial (Períod	lo de graca).	·	<u>, , , , , , , , , , , , , , , , , , , </u>	
(art. 12 da LPI e item 2 do Ato Normativ	o n° 127/97	):	io do graça).	·		
				(	)	em anexo
0. Procurador (74):						***************************************
0.1 Nome e CPF/CNPJ: MOMSEN, LE 0.2 Endereço: Rua Teófilo Otoni, 6	•		CNPJ 3 de Janeiro		9 <b>5/00</b> 0:	1-26
0.3 CEP: 20090-080	Telefon	e: (021) :	2518-2264			
11. Documentos anexados: (assinale e ir Deverá ser indicado o nº total de somento 11.1 Guia de recolhimento 11.2 Procuração 11.3 Documentos de prioridade 11.4 Doc. de contrato de Trabalho 11.9 Outros (especificar):	1 fls. 2 fls. fls.	as de cada 11.5 Relat	documento) tório descritivindicações nhos			8 fls. 1 fls. 2 fls. 1 fls. fls.
11.10 Total de folhas anexadas						15 fls.
2. Declaro, sob penas da Lei, que todas erdadeiras:	as informa	ÉI	DUARDO COLONN	A ROSMAN	letas e	
io de Janeiro, RJ. 14 de Janeiro de	2003	Αį	ente da Proprieda "n.º Matricula	de Industrial 252	•	
	<del>-</del>	pp.MOMSEN	, LEONARDOS &	CIA Matri	ula Nº 353	<del></del>

Formulário 1.01- Depósito de Pedido de Patente ou de Certificado de Adição (folha 2/2)

#### Continuação do quadro 07. Inventor

Andreia Duarte Menezes; engenheira química, brasileira

CPF: 947890966-53

Rua Colibris 62 Área 1 - Araxá - Minas Gerais, Brasil

CEP: 38182-192

Frederico Werner Strauss; engenheiro graduado em materiais inorgânicos não metálicos, brásileiro

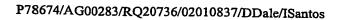
CPB: 383682859-68

Rua Arnoldo Beck 300, Itoupava Central, Blumenau - Santa Catarina, Brasil CEP: 89062-270

Débora da Silvá; assessora técnica, brasileira

CPF: 006837519-05

Qua Adriano Kormann 409, Bela Vista, Gaspar - Santa Catarina, Brasil CEP: 89110-000



"COMPOSIÇÕES DE VIDRO PARA A PRODUÇÃO DE PEÇAS DE VIDRO ISENTAS DE CHUMBO"

## Campo da Invenção

A presente invenção se refere a composições de vidro para a produção de peças de vidro isentas de chumbo, com massa específica superior a 2,4 g/cm³ e índice de refração mínimo de 1,51, que possam ser utilizados para produção de peças finas de mesa e decorativos com características semelhantes às encontradas nas peças produzidas com a formulação de 24% de PbO (sonoridade, brilho transparência, maleabilidade).

5

15

25

A necessidade da produção de novos vidros com as mesmas características dos cristais com 24% de PbO advêm do fato de que o chumbo, bem como os seus compostos, apresenta certa toxidade quando em contato humano direto. Por este motivo, sempre que seja tecnicamente possível, deverá optar-se por produtos alternativos de menor toxidade.

A proposta da presente intenção é a substituição do Chumbo pelo Nióbio nas composições de vidro.

# Fundamentos da Invenção

O chumbo é um elemento químico do grupo dos metais. Maleável e resistente, é mau condutor de eletricidade. Seu número atômico é 82 e o símbolo químico é Pb, derivado do latim *plumbum*. Tem uma vasta gama de aplicações e é um dos metais mais utilizados no mundo.

O chumbo é empregado como protetor de tubulações e cabos subterrâneos condutores de eletricidade. Para absorver radiações de ondas curtas, é usado como protetor de reatores nucleares, aceleradores de partículas, em equipamentos de raios X, no transporte e armazenagem de material radioativo. Numerosos sais de chumbo têm diversas aplicações, como por exemplo o amarelo e o vermelho de cromo como corantes e pigmentos; o monóxido de chumbo, ou litargírio, na fabricação do vidro, na vulcanização da borracha, e como componente de esmaltes vítreos; o dióxido





de chumbo nas placas positivas de baterias elétricas; o carbonato de chumbo fornece alvaiade.

A principal fonte de chumbo é a galena, cuja mineração visa também o aproveitamento de outros metais a ela associados, como prata, ouro, zinco, cádmio, bismuto, arsênio e antimônio.

A produção mundial de chumbo concentra-se nos Estados Unidos da América, na Austrália, no Canadá, no Peru e no México. Algumas jazidas do norte e sudoeste da África aumentaram muito a produção no final do século XX. Quase todo o chumbo produzido é consumido pelos Estados Unidos e Europa. Tomando como base de cálculo a tonelagem de metal refinado, o chumbo ocupa o quinto lugar dentre os metais mais consumidos no mundo, depois do ferro, alumínio, cobre e zinco.

No Brasil, a produção iniciou-se na Bahia, ainda hoje o maior produtor do país, vindo em seguida São Paulo e Paraná. Os minérios de chumbo brasileiros, principalmente a galena, apresentam alto teor de prata (cerca de 2,5kg para uma tonelada de chumbo refinado). Ao final do século XX, estimava-se que a produção brasileira seria suficiente para atender à demanda interna.

O chumbo e os seus compostos minerais podem provocar uma intoxicação conhecida por saturnismo; a sua entrada no organismo pode darse pelos três modos a seguir: penetração digestiva de poeiras grossas; absorção cutânea; e/ou, penetração respiratória de poeiras muito finas e sobre tudo de vapores. Dessa forma é saudável evitar a utilização de materiais contendo chumbo e seus derivados.

O Nióbio, o elemento 41, foi descoberto na Inglaterra em 1801 por Charles Hatchett, que na época o denominou de colúmbio. Posteriormente, o químico alemão Heinrich Rose, pensando haver encontrado um novo elemento ao separá-lo do metal tântalo, deu-lhe o nome de nióbio em homenagem a Níobe, filha do mitológico rei Tântalo.



X

25

15

5

As informações mais antigas sobre o uso de nióbio datam de 1925, referindo-se à substituição do tungstênio na produção de ferramentas de aço. No início da década de 1930, o nióbio passou a ser utilizado na prevenção de corrosão intergranular em aço inoxidáveis.

Até a descoberta quase simultânea de depósitos de pirocloro no Canadá (Oka) e no Brasil (Araxá), na década de 50, o uso do nióbio era limitado pela oferta limitada (era um subproduto do tântalo) e custo elevado. Com a produção primária de nióbio, o metal tornou-se abundante e ganhou importância no desenvolvimento de materiais de engenharia.

5

15

25×

Atualmente, o Brasil possui a maior jazida conhecida de Nióbio do mundo, suficiente para mais de 400 anos de produção.

Na década de 50, com o início da corrida espacial, aumentou muito o interesse pelo nióbio, o mais leve dos metais refratários. Ligas de nióbio, foram desenvolvidas para utilização nas indústrias espacial e nuclear, e também para fins relacionados à supercondutividade. Os tomógrafos de ressonância magnética para diagnóstico por imagem, utilizam magnetos supercondutores feitos com a liga de Nióbio.

O conhecimento científico se revelou essencial para o elemento 41. Os avanços conseguidos até aqui ampliaram o raio de aplicação do nióbio em aços, superligas, materiais intermetálicos e ligas de Nb, bem como em compostos, revestimentos, nanomateriais, dispositivos optoeletrônicos e catalizadores.

Devido à toxidade do chumbo, esta invenção vem com o propósito de retirá-lo da formulação básica do cristal, substituindo-o pelo Nióbio, que é totalmente inerte, não apresentando risco em seu manuseio às pessoas que precisam ter contato direto com este material.

Outro ponto salientado na substituição do chumbo pelo nióbio, é o fato do chumbo ser adquirido fora do país, no México, pois o chumbo extraído no Brasil está fora dos padrões de qualidade para a produção de



peças de cristais, além de que, este produto só é encontrado em granulometrias muito baixas, o que no momento do preparo da mistura acaba por emitir uma quantidade muito grande de poeira facilitando a contaminação dos operadores.

Devido a isto, pesquisas vêm sendo realizadas em busca de materiais que possam substituí-lo nos cristais finos de mesa. Sabe-se que mesmo em pequenas quantidades o chumbo pode ser lixiviado dos vidros.

A patente norte-americana US 6333288 sobre vidros ópticos ensina que Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentam o índice de refração. Além disso, ambos os componentes podem aumentar a transmissão dos vidros.

A patente norte-americana US 4224074 sobre matéria prima de vidros relata que a utilização ZrO<sub>2</sub> aumenta o índice de refração e fornece excepcional durabilidade química. Também ensina que TiO<sub>2</sub> e HfO podem ser adicionados para aumentar o índice de refração.

(10)

J.

O pedido de patente europeu EP 0594422A, referente a composições de vidro, ensina que quando o teor de TiO<sub>2</sub> for menor do que 5%, os alvos dos valores de índice de refração e dispersão não podem ser atingidos. Por outro lado quando o teor de TiO<sub>2</sub> exceder 8%, aumenta significantemente a tendência do aparecimento de coloração amarela, e isto é

indesejável para os cristais onde a transparência é importante.

A patente norte-americana US 6184166 refere-se às composições de vidros livres de chumbo, onde se substitui o PbO por ZnO. Esta substituição conjuntamente com o controle dos óxidos alcalinos proporciona a característica desejada de viscosidade alcançada previamente com o óxido de chumbo. Os vidros atuais, contendo o óxido de zinco têm melhor resistência do que os vidros que contêm o óxido de chumbo, além de fornecerem durabilidade melhorada ao ataque químico. No entanto, sabe-se que o ZnO introduzido na massa de vidro pode conter uma quantidade relativamente grande de CdO, substância altamente tóxica mesmo em

15

5

20

25

李行

#### concentrações baixas

## Sumário da Invenção

Assim, é objetivo da presente invenção prover composições de vidro para produção de cristais livres de chumbo, contendo massa específica superior a 2,4 g/cm³, índice de refração mínimo de 1,51 e alta resistência ao ataque químico, cujas composições são caracterizadas pelo fato de compreenderem, em massa:

de cerca de 50% a cerca de 75% de SiO<sub>2</sub>; de cerca de 0,1% a cerca de 1% de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; de cerca de 5% a cerca de 15% de K<sub>2</sub>O; de cerca de 2% a cerca de 5% de Na<sub>2</sub>O; de cerca de 3% a cerca de 12% de CaO; de cerca de 0,1% a cerca de 5% de BaO; de cerca de 0,1% a cerca de 10% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; e, até 5% de outros elementos.



200

15

G.

25

5

A sílica (SiO<sub>2</sub>) é responsável pela formação da rede básica do vidro;

Os teores de Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O funcionam como modificadores da rede e agem como fluxos facilitando a fundição do cristal. Efeitos adversos são que aumentos excessivos destes componentes aumentam o coeficiente de expansão térmica que é frequentemente indesejável, e diminuem a durabilidade química.

O CaO é o alcalino terroso mais importante para a formação do vidro.

BaO e CaO poderão ser empregados para assegurar alta massa específica e alto índice de refração.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é utilizado para aumentar o índice de refração como também a resistência química e física do cristal.

Entre os aditivos que facilitam "refinação", As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser

usado até uma quantidade de 1%. O cristal pode conter ainda agentes da descoloração, tais como CoO, NiO, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A medida do índice de refração foi efetuada com a ajuda de um Abbe Refractometer da Atago. Para a medida de microdureza utilizou-se o microdurômetro FM da Future Tech. Coorporation, com dispositivo de leitura semi-automático. A carga de identificação foi 50g. As análises foram realizadas na superfície polida do vidro e 7 medidas foram realizadas para cada amostra. Os ensaios de índice de refração e microdureza foram realizados no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) da Universidade Federal de São Carlos.

5

15

, 1

25

A determinação do coeficiente de dilatação térmica foi efetuada segundo a NBR 13818:1997 Anexo K. Esta análise foi realizada no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM).

O ensaio de determinação do coeficiente de dilatação térmica fornece os seguintes dados:

Ponto de Recozimento (Anneling Point AP): O ponto de recozimento corresponde à máxima temperatura na faixa de recozimento na qual a força interna do vidro será substancialmente eliminada. A viscosidade do vidro a esta temperatura é 10<sup>13</sup>dPa.s (poise). O ponto de recozimento é medido pelo método Fiber Elongation Method descrito na ASTM-C336.

Ponto de amolecimento (Softening Point SP): O ponto de amolecimento é a temperatura na qual o vidro deforma sobre o seu próprio peso. A viscosidade do vidro é 10<sup>7,65</sup> dPa.s(poise) nesta temperatura. O ponto de amolecimento é medido pelo método Fiber Elongation Method descrito na JIS-R3104 e ASTM-C338.

Temperatura de transição vítrea (Transformation Temperatura Tg): A temperatura de transição vítrea é a faixa de temperatura na qual o vidro gradualmente transforma do seu estado sólido para o estado "plástico". A temperatura de transição pode ser determinada através da curva de



9.

expansão térmica. O coeficiente de viscosidade nesta temperatura é 10<sup>13</sup> poise.

Coeficiente de Expansão Térmica (CTE): Um corpo se expande quando é aquecido. Expansão térmica é a mudança relativa em uma dada dimensão quando um corpo é aquecido.

5

.

A durabilidade química foi testada através de pesagens após o tratamento em pH 1 e neutro em diferentes tempos, na temperatura de 50°C.

## Descrição Detalhada da Invenção

A fim de superar as inconveniências dos cristais livres de chumbo discutidos anteriormente, propôs-se a reformulação da mistura (% em peso de óxido) para a fabricação de peças de vidro livres de chumbo descritas nas Tabelas 1 e 2 abaixo:

Tabela 1: Propriedades químicas do Cristal de nióbio

<u> </u>	Propriedades Químicas		
Elemento	Teste 1	Teste 2	
%SiO <sub>2</sub>	72	74	
%As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	0,3	
%K₂O	10,6	. 11	
%Na₂O	5,2	5,4	
%CaO	5,1	5,3	
%BaO	2	2	
%Nb <sub>2</sub> O₅	4,6	(4g) - 1	

Tabela 2: Propriedades físicas do Cristal de nióbio

Propriedad	Propriedades Físicas					
Propriedade	Teste 1	Teste 2				
(S.P.) °C	592	577				
Tg °C	521	516				
(CTE)x10 <sup>-7</sup> /°C	85,3	99,9				
Massa específica (g/cm³)	2,52	2,7				
nd	1,52	1,51				
Dureza (Hv) kgf/mm <sup>2</sup>	521*/-8	502 +/- 5				

A resistência química das amostras (vide Tabela 3) foi avaliada através da perda do peso após a imersão em solução neutra por períodos de até 105 horas e em uma solução do pH 1 até 57 horas. Os resultados são mostrados nas Figuras 1 e 2, podendo-se observar que as amostras que contêm Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sofrem menor ataque químico.

Tabela 3: Percentagem de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e PbO nos testes analisados

5

Amostra	%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO
4%PbO	es. 0	4 49
24%PbO	0	24
4%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4	0
1%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	0



# **REIVINDICAÇÕES**

1. Composições de vidro para produção de cristais livres de chumbo, contendo massa específica superior a 2,4 g/cm³, índice de refração mínimo de 1,51 e alta resistência ao ataque químico, cujas composições são caracterizadas pelo fato de compreenderem, em massa:

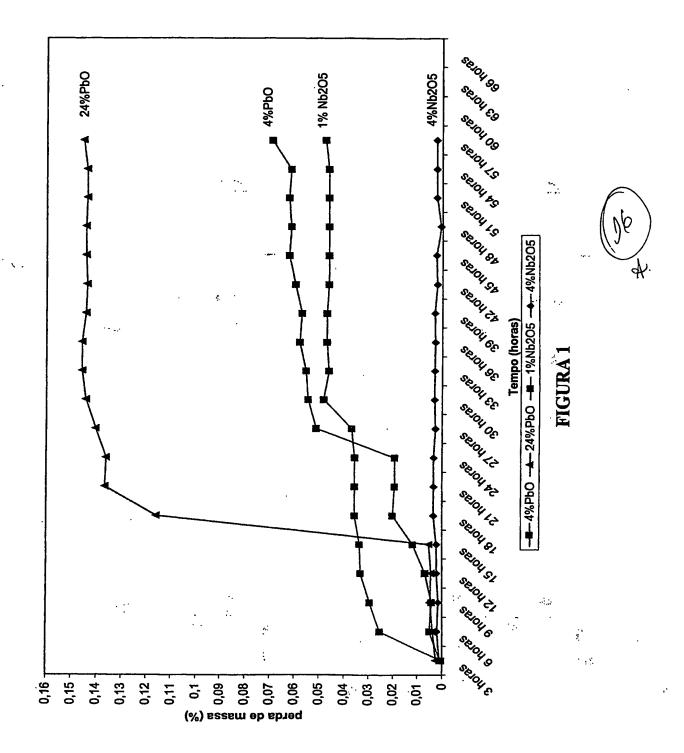
5

 $\tilde{\epsilon}$ 

de cerca de 50% a cerca de 75% de SiO<sub>2</sub>; de cerca de 0,1% a cerca de 1% de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; de cerca de 5% a cerca de 15% de K<sub>2</sub>O; de cerca de 2% a cerca de 5% de Na<sub>2</sub>O; de cerca de 3% a cerca de 12% de CaO; de cerca de 0,1% a cerca de 5% de BaO; de cerca de 0,1% a cerca de 10% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; e, até 5% de outros elementos.



an' a Eq. (a a rain day ).

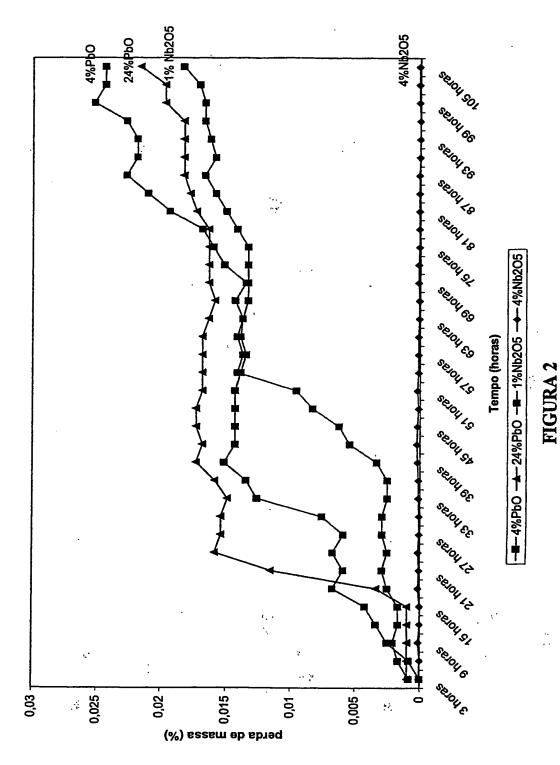


Teste de corrosão pH =1

٠, ;

:..:





 $\mathbb{N}_{\mathbb{R}}$ 

## **RESUMO**

"COMPOSIÇÕES DE VIDRO PARA A PRODUÇÃO DE PEÇAS DE VIDRO ISENTAS DE CHUMBO"

A invenção se refere a novas composições de vidro para produção de cristais livres de chumbo, contendo massa específica superior a 2,4 g/cm³, índice de refração mínimo de 1,51 e alta resistência ao ataque químico, cujas composições são caracterizadas pelo fato de compreenderem, em massa:

de cerca de 50% a cerca de 75% de SiO<sub>2</sub>; de cerca de 0,1% a cerca de 1% de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; de cerca de 5% a cerca de 15% de K<sub>2</sub>O; de cerca de 2% a cerca de 5% de Na<sub>2</sub>O; de cerca de 3% a cerca de 12% de CaO; de cerca de 0,1% a cerca de 5% de BaO; de cerca de 0,1% a cerca de 10% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; e, até 5% de outros elementos.



Ox